

SF₆ 結晶の熱容量と相転移

正八面体構造をとる六フッ化硫黄 SF₆ は常温常圧で気体ですが、冷却していくと二つの固相が現れます。95 K から 223 K に現れる高温相は空間群 $Im\bar{3}m$ で表され、分子が bcc 格子中で再配向運動を行っている無秩序相です。95 K 以下の低温相は空間群 $C2/m$ で表される単斜相であり、分子の配向は秩序化しています。

我々は、この物質に二つの興味をもちました。

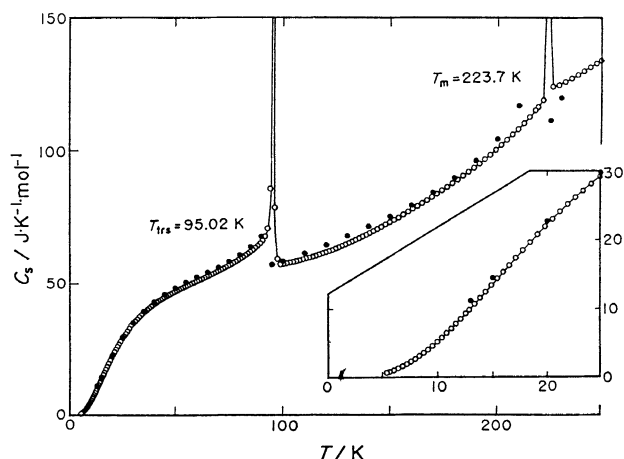


Fig. 1 Heat capacities of SF₆: ○, This work, ●, Eucken and Schröder (1938).

Tabel 1 Estimation processes of the molar entropy of SF₆ from the experimental data.

	$\Delta S / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0–5.0 K (C_s 外挿積分)	0.206
5.0–90.8 K (C_s 積分)	75.295
90.8–98.2 K (相転移)	22.612
98.2–186.0 K (C_s 積分)	44.278
186.0 K, 0.161 atm (昇華)	126.31
186.0 K, 0.161 atm (理想気体化)	0.153
186.0–298.15 K, 0.161 atm (C_p 積分)	37.858
298.15 K, 0.161–1 atm (圧縮)	–15.185
第三法則エントロピー (298.15 K, 1 atm)	291.53
分光光学エントロピー	291.5 ± 0.4
Eucken のデータ	290.5

第一の興味は、残余エントロピーの問題です。この物質は、すでに Eucken と Schröder によって熱容量測定が行われ、第三法則エントロピーが計算されています。当時の分光光学エントロピーと比較すると二つのエントロピーの値は一致していましたが、最新の分光光学エントロピーと比較すると約 $1 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ だけ第三法則エントロピーの値が小さくなります。熱容量測定によ

って求められた第三法則エントロピーの値が、分光光学データと統計力学によって求められた分光光学エントロピーの値より小さいということは、絶対零度で正のエントロピー、即ち、“残余エントロピー”があることを意味します。つまりこの物質は、第三法則が成立するために要請される完全結晶を絶対零度で作ってないということです。これは低温相が秩序相であるという報告に矛盾します。Eucken と Schröder のデータはまだ熱容量測定技術が十分に確立していなかった1938年のデータです。第三法則エントロピーの値が不正確であることや、相転移の低温側で SF₆ 分子の再配向運動が凍結することによるガラス転移が存在することなどが考えられます。

第二の興味は、高温相の disorder の様式です。高温相の disorder は、通常の“orientational disorder”とは異なる“orientational frustration”と呼ばれる新しいタイプの無秩序であることが、最近の分子動力学の研究から明らかになりました。S-F 結合が bcc 格子の立方体の軸に沿った配向をすると、最近接分子（立方体の頂点にある分子からみて体心の位置にある分子）に関しては最安定構造ですが、隣合った頂点に

ある第二近接分子のF原子間に立体反発が生じ、frustrationが発生します。他の正八面体構造をとるフッ素化合物 WF_6 、 MoF_6 などでは分子のサイズが大きいためこの現象は見られません。我々は相転移による orientational frustration の発生とその温度変化を、エントロピーの側面から調べることにより有意義な知見が得られると考えました。

以上に述べた二つの興味に基づいて今回我々は、 SF_6 の飽和蒸気圧下における熱容量を 5 K-300 K の温度範囲で測定しました。 SF_6 は常温で気体 (22°C で蒸気圧 2.2 MPa) であるため、銅-ベリリウム製の耐圧試料容器を用いました。

結果を図1に示します。 SF_6 は非常に蒸気圧の高い物質ですから、蒸気圧補正を施しています。Eucken のデータとは最高 4-5 % のずれが見られます。転移は一次転移で、転移点は 95.02 K、融点は 223.7 K であることがわかりました。95 K 以下で期待されたガラス転移は観測されませんでした。

第三法則エントロピーの計算の過程を表1に示します。残余エントロピーが零であることが確かめられました。従って、低温相は完全に秩序化しています。このことはガラス転移が観測されなかったことと矛盾しません。

転移エントロピーを求めるために、正常熱容量 (ベースライン) を算出しました。通常行われるように Debye 関数、Einstein 関数を用いる方法を試みましたが満足のいく結果が得られなかったため、ベキ級数を用いました。相転移の低温側熱容量の立ち上がりを、転移による異常とみるか否かで転移エントロピーの値が変わってきます。そこで、転移の高温側と低温側を一つの三次関数でフィットしたベースライン1 (図2) と、転移の前後で二つの領域に分けそれぞ

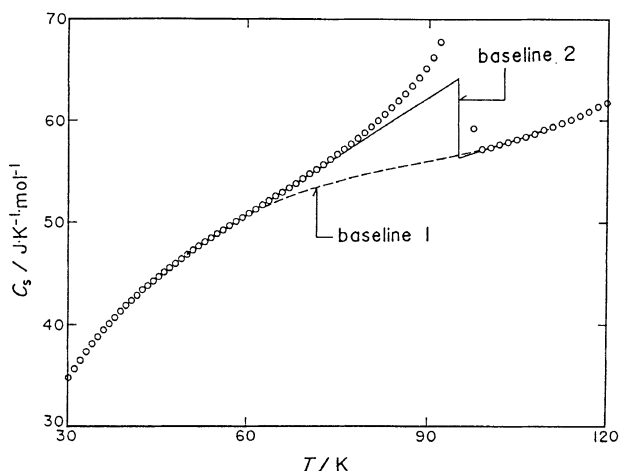


Fig. 2 Normal part of the heat capacity of SF_6 .

れを一次式でフィットし転移点で切り換えたベースライン2 (図2) を使って、転移エントロピーの最大値、最小値を見積りました。その結果、転移エントロピーの最大値、最小値はそれぞれ $19.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($R \ln 10.7$), $18.02 \text{ J K mol}^{-1}$ ($R \ln 8.7$) となりました。この値は、他の AX_6 型の化合物の転移エントロピーの値 ($30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度) と比べてはるかに小さい値です。 SF_6 の転移温度が他の AX_6 型の化合物の値 (270 K 程度) と比べて低いことと合わせて考えると、相転移の上の部分で再配向運動が徐々に励起され、そこでエントロピーを獲得していることがわかります。今後は、転移エントロピーの値を統計力学的モデルに基づいて解析すると共に、圧力を加え分子間距離を変化させたときの転移挙動を調べる予定です。

参考文献

太田智子, 山室 修, 菅 宏, 第26回熱測定討論会(福岡), 1112A (1990).